



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 307 490**

51 Int. Cl.:  
**C07C 247/04** (2006.01)  
**C06B 45/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00402593 .8**  
96 Fecha de presentación : **20.09.2000**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1092707**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2001**

54 Título: **Polinitruros de glicidilo que comprende una terminación aciloxi y una terminación azida.**

30 Prioridad: **15.10.1999 FR 99 12865**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.12.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.12.2008**

73 Titular/es: **SNPE Matériaux Energétiques  
12, quai Henri IV  
75004 Paris, FR**

72 Inventor/es: **Bouchez, Jean-Marc;  
Graindorge, Hervé y  
Soriaux, Claude**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 307 490 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 307 490 T3

## DESCRIPCIÓN

Polinitruros de glicidilo que comprende una terminación aciloxi y una terminación azida.

5 La presente invención se sitúa en el campo de las composiciones pirotécnicas sólidas, particularmente en el de los propergoles sólidos, explosivos compuestos y polvos propulsivos para armas.

La invención se refiere más exactamente a nuevos plastificantes energéticos utilizables en las composiciones pirotécnicas sólidas mencionadas anteriormente.

10 Estas composiciones pirotécnicas se obtienen generalmente mediante vertido en un molde y después reticulación de una pasta constituida esencialmente por un aglutinante reticulable, por un sistema reticulante de este aglutinante y por cargas oxidantes y/o reductoras.

15 Los plastificantes se incorporan a menudo para mejorar la realización y las propiedades mecánicas del producto acabado, particularmente a bajas temperaturas. Preferiblemente, estos plastificantes son compuestos energéticos miscibles y no reactivos con los otros constituyentes de la pasta, particularmente con el aglutinante y el reticulante.

20 Se conoce la utilización con este fin de nitratos de alcoholes tales como nitroglicerina y dinitrato de etilenglicol, pero estos compuestos son particularmente sensibles, detonables y peligrosos de manipular.

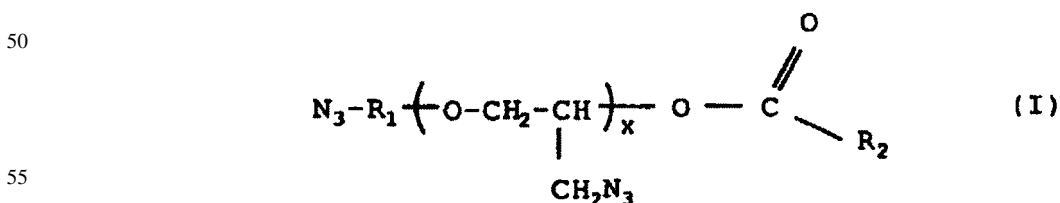
25 La patente FR 2 707 979 describe por otro lado polinitruros de glicidilo (PAG) terminados en funciones azida utilizables como plastificantes energéticos en estas composiciones pirotécnicas, pero se ha demostrado que estos PAG también son detonables y que deben clasificarse en la clase 1-1 de acuerdo con el artículo 4 del decreto interministerial del 26 de septiembre de 1980 relativo a la clasificación de sustancias explosivas (publicación en el Journal Officiel de la République Française el 2 de octubre de 1980) y la circular interministerial de aplicación de este decreto con fecha del 8 de mayo de 1981, es decir en una clase correspondiente a productos particularmente sensibles tales como hexógeno, octógeno y nitroglicerina, con todas las restricciones que esto conlleva relativas a la seguridad de transporte, de almacenamiento y de empleo, por lo tanto sobre los costes que por consiguiente son elevados.

30 La patente US 4 970 326 describe PAG diacetatos utilizables como plastificantes en composiciones pirotécnicas sólidas, pero estos compuestos, algunos no detonables, son claramente menos energéticos (contenido de nitrógeno del orden del 32-33%) que los PAG con terminaciones azida.

35 El especialista en la técnica, que tiene la preocupación permanente de mejorar la seguridad de los procedimientos y de disminuir los costes de fabricación, busca por lo tanto nuevos plastificantes energéticos que comprendan menos riesgos pirotécnicos que los PAG con terminaciones azida del estado de la técnica, particularmente plastificantes que sean a la vez energéticos y no detonables.

40 La presente invención se refiere a dichos plastificantes, más exactamente a nuevos polinitruros de glicidilo energéticos (contenido de nitrógeno cercano al 41%), líquidos en condiciones normales de temperatura y de presión, utilizables como plastificantes energéticos en las composiciones pirotécnicas sólidas y no detonables, es decir que se clasifican particularmente en clase 1-3 de acuerdo con el decreto interministerial mencionado anteriormente, es decir en una clase correspondiente a productos con riesgos atenuados tales como propergoles y polvos para armas de fuego y no en la clase 1-1 como los PAG detonables descritos en el documento FR 2 707 979.

Los nuevos polinitruros de glicidilo de acuerdo con la invención responden a la fórmula general (I)



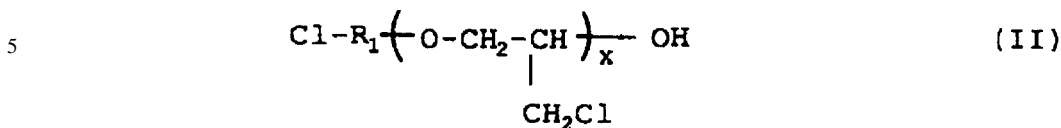
en la que:

- 60
- R<sub>1</sub> representa una cadena alquileo que comprende de 2 a 4 átomos de carbono, preferiblemente -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-,
  - R<sub>2</sub> representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono, preferiblemente -CH<sub>3</sub>,
  - x representa un número entero tal que 4 ≤ x ≤ 10, preferiblemente 6 ≤ x ≤ 8.
- 65

Estos nuevos PAG de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden obtenerse en 3 etapas a partir de epíclorhidrina.

## ES 2 307 490 T3

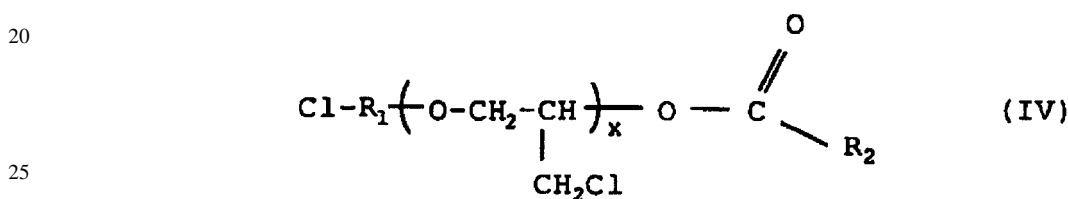
En una primera etapa, se sintetiza una poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo de fórmula general (II)



en la que x y R<sub>1</sub> tienen el significado mencionado anteriormente, por polimerización, generalmente en medio disolvente orgánico, preferiblemente halógeno, de epiclohidrina en presencia de un alcohol cebador de fórmula general (III) Cl-R<sub>1</sub>-OH en la que R<sub>1</sub> tiene el significado mencionado anteriormente.

Dicha reacción la conoce bien el especialista en la técnica y se realiza generalmente en presencia de un catalizador de tipo ácido de Lewis, por ejemplo un eterato de BF<sub>3</sub>.

En una segunda etapa, se sintetiza una poliepiclorhidrina con terminación aciloxi de fórmula general (IV)



en la que R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y x tienen el significado mencionado anteriormente, por reacción, en presencia de un catalizador orgánico básico, de la poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo mencionada anteriormente de fórmula general (II) con un agente acilante de fórmula general (V)



en la que R<sub>2</sub> tiene el significado mencionado anteriormente y Z representa un grupo hidroxilo, halogenuro (preferiblemente Cl o Br) o aciloxi.

De manera particularmente preferida, el agente acilante de fórmula (V) es un anhídrido de fórmula



El agente acilante se utiliza generalmente con un exceso molar muy grande con respecto a las funciones hidroxilo. Puede utilizarse por ejemplo una proporción molar comprendida entre 2 y 8.

El catalizador orgánico básico se selecciona preferiblemente entre el grupo constituido por piridinas e imidazoles. Se prefieren particularmente la piridina y el 1-metilimidazol.

Como ejemplos de otros catalizadores adecuados, pueden mencionarse trialkilaminas, particularmente trietilamina.

La cantidad generalmente utilizada de catalizador está comprendida entre el 10% y el 50% molar con respecto a las funciones hidroxilo a esterificar.

De acuerdo con una variante preferida, esta segunda etapa se realiza en medio disolvente orgánico, preferiblemente halógeno, más particularmente clorado, tal como CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y CH<sub>2</sub>Cl-CH<sub>2</sub>Cl.

La temperatura de esta reacción de acilación está comprendida preferiblemente entre 40°C y 100°C. Se prefiere particularmente el intervalo de temperaturas de 70°C-90°C y se opera preferiblemente a la temperatura de reflujo del disolvente.

Después de la reacción de la poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo de fórmula (II) con el agente acilante de fórmula (V), la poliepiclorhidrina con terminación aciloxi de fórmula general (VI) formada se aísla del medio de reac-

## ES 2 307 490 T3

ción y después se identifica de acuerdo con los métodos convencionales de análisis, físicos, químicos, cromatográficos y espectrométricos.

5 Mediante espectrometría de Infra-rojos, se constata particularmente, de forma comparativa con el espectro de la poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo de partida, la desaparición de las bandas de hidroxilo, la aparición de una banda de carbonilo, mientras que la banda de C-Cl siempre está presente.

10 En una tercera etapa, se realiza una azidación de las funciones cloruro de la poliepiclorhidrina con terminación aciloxi mencionada anteriormente de fórmula general (V) obtenida en la segunda etapa, preferiblemente por medio de un nitruro alcalino.

15 Se ha constatado, de forma particularmente inesperada, que la función acilo que llevan las poliepiclorhidrinas intermedias de fórmula general (IV) era inerte frente a los reactivos de azidación y que por lo tanto no se transformaba, ni siquiera parcialmente, en función nitruro, mientras que el estado de la técnica y particularmente el documento US 4 970 326 mencionado anteriormente, insta al especialista en la técnica a realizar la reacción de azidación antes de la reacción de acilación, con los inconvenientes que esto conlleva a nivel de seguridad (mayor número de etapas pirotécnicas) y por lo tanto a nivel del coste.

20 De acuerdo con la invención, solamente la tercera y última etapa es una etapa pirotécnica, lo que limita considerablemente los riesgos pirotécnicos y el coste global.

De acuerdo con una variante preferida, esta tercera etapa de azidación se realiza por medio de un nitruro alcalino, por ejemplo  $\text{NaN}_3$ .

25 De acuerdo con otra variante preferida, esta etapa de azidación se realiza en medio disolvente orgánico, preferiblemente polar, tal como dimetilsulfóxido (DMSO) y dimetilformamida (DMF).

30 La temperatura de la reacción de azidación está comprendida preferiblemente entre  $70^\circ\text{C}$  y  $110^\circ\text{C}$ , más particularmente entre  $90^\circ\text{C}$  y  $100^\circ\text{C}$ .

35 Después de la reacción y enfriamiento del medio de reacción, los nuevos PAG de fórmula (I) de acuerdo con la invención pueden aislarse del medio por ejemplo mediante precipitación añadiendo agua al medio y después purificarse mediante disolución en un disolvente clorado tal como cloruro de metileno y después secado, filtración y evaporación del disolvente.

El producto purificado puede identificarse a continuación de acuerdo con métodos convencionales de análisis, físicos químicos, cromatográficos y espectrométricos.

40 Mediante espectrometría de Infra-rojos, se constata particularmente, de forma comparativa con el espectro de la poliepiclorhidrina con terminación aciloxi de partida, la aparición de bandas características del enlace C-N<sub>3</sub>, la desaparición de la banda de C-Cl, mientras que la banda de carboxilo siempre está presente.

45 La presente invención, además de los nuevos PAG mencionados anteriormente de fórmula (I), también se refiere a cualquier composición pirotécnica sólida, particularmente cualquier propergol sólido, cualquier explosivo compuesto y cualquier polvo propulsivo para armas de fuego, que comprende un polinitruro de glicidilo mencionado anteriormente de fórmula (I), así como cualquier utilización de dicho PAG como plastificante energético en dichas composiciones pirotécnicas sólidas.

50 Los siguientes ejemplos no limitantes ilustran la invención y las ventajas que ésta procura.

### Ejemplo 1

*Obtención de una poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo de fórmula (II) con  $R_1 = -(\text{CH}_2)_2-$*

55 En un reactor de doble cubierta de 500 ml equipado con agitación mecánica, con una sonda de temperatura y con un refrigerador de agua, se introducen 380 g de 1,2-dicloroetano (disolvente), 62,85 g (0,78 moles) de 2-cloroetanol (cebador) y 5,35 g ( $3,8 \times 10^{-2}$  moles) de eterato de trifluoruro de boro (catalizador).

60 Se lleva la mezcla a  $30^\circ\text{C}$  y después se añaden gota a gota, en 6 horas, 650 g (7,03 moles) de epiclorhidrina, mientras se mantiene la temperatura a  $30^\circ\text{C}$ .

Después de la reacción, se vierte el medio de reacción en 0,75 l de agua que contienen 15 g de  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

65 Después de la agitación durante aproximadamente 20 minutos y después decantación, se retira la fase acuosa y después se lava una segunda vez la fase orgánica con agua con adición de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y después una tercera vez con agua pura.

## ES 2 307 490 T3

Después de la evaporación del disolvente, se recogen 685 g (rendimiento del 96%) de un líquido incoloro cuyas principales características medidas son las siguientes:

- Índice de hidroxilo: 1,11 equivalentes de OH/kg
- Análisis por cromatografía de permeación en gel con calibrado PPG:

$$\overline{M_n} = 700$$

$$\overline{M_p} = 800$$

$$I = \frac{\overline{M_p}}{\overline{M_n}} = 1,15$$

- Espectro IR en conformidad con la fórmula (II) particularmente con presencia de bandas de OH a 3472  $\text{cm}^{-1}$  y de C-Cl a 747  $\text{cm}^{-1}$ .

### Ejemplo 2

*Obtención de una poliepiclorhidrina con terminación acetiloxi de fórmula (IV) con  $R_1 = -(CH_2)_2-$  y  $R_2 = -CH_3$*

En un reactor de doble cubierta de 1 l equipado con agitación mecánica, con una sonda de temperatura y con un refrigerador de agua, se disuelven 200 g de la poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo obtenida de acuerdo con el ejemplo 1 en 300 ml de 1,2-dicloroetano y después se añaden, a temperatura ambiente (aproximadamente 18°C), 120 g (1,18 moles) de anhídrido acético.

A continuación se añaden 10 ml (0,125 moles) de 1-metilimidazol y después se lleva el medio de reacción a la temperatura de reflujo del 1,2-dicloroetano (81°C) y se mantiene esta temperatura durante 3 h.

Después de la refrigeración a temperatura ambiente, se lava el medio con 300 ml de agua y después se seca en sulfato de magnesio.

Después de la filtración y después evaporación del disolvente, se recuperan 170 g (rendimiento del 81%) de un líquido incoloro cuyo espectro IR presenta una banda de carbonilo a 1743  $\text{cm}^{-1}$  y una banda de C-Cl a 747  $\text{cm}^{-1}$ , pero no presenta banda de hidroxilo.

### Ejemplo 3

*Obtención de un polinitruro de glicidilo con terminación acetiloxi de fórmula (I) de acuerdo con la invención con  $R_1 = -(CH_2)_2-$  y  $R_2 = -CH_3$*

En un reactor de doble cubierta de 1 l equipado con agitación mecánica, con una sonda de temperatura y con un refrigerador de agua, se introducen 340 ml de DMSO y 170 g de la poliepiclorhidrina con terminación acetato obtenida de acuerdo con el ejemplo 2.

Se lleva la temperatura del medio a 75°C y después se introducen 139,6 g (2,15 moles) de nitruro de sodio, por porciones para mantener la temperatura del medio de reacción entre 90 y 95°C y después se mantiene la temperatura del medio a 95°C durante 24 h.

Después de la refrigeración a temperatura ambiente, se añaden 500 ml de agua. Se obtiene un producto precipitado que se recoge por filtración, después se lava 3 veces con 500 ml de agua para eliminar el DMSO residual y después se disuelve en 500 ml de cloruro de metileno.

Después del secado en sulfato de magnesio, después filtración y después evaporación del disolvente, se recogen 163 g (rendimiento del 90%) de un aceite amarillento cuyas principales características medidas son las siguientes:

- Espectro IR en conformidad con la fórmula (I) particularmente con presencia de bandas a 1282  $\text{cm}^{-1}$ , 2101  $\text{cm}^{-1}$ , 2520  $\text{cm}^{-1}$  y 3362  $\text{cm}^{-1}$  características del enlace C-N<sub>3</sub>, así como de una banda de carbonilo a 1743  $\text{cm}^{-1}$ . Este espectro no presenta banda de hidroxilo, ni banda característica del enlace C-Cl a 747  $\text{cm}^{-1}$ .

## ES 2 307 490 T3

- Análisis por cromatografía de permeación en gel con calibrado PPG:

$$\bullet \overline{Mn} = 740$$

$$\bullet \overline{Mp} = 850$$

$$\bullet I = \frac{\overline{Mp}}{\overline{Mn}} = 1,15$$

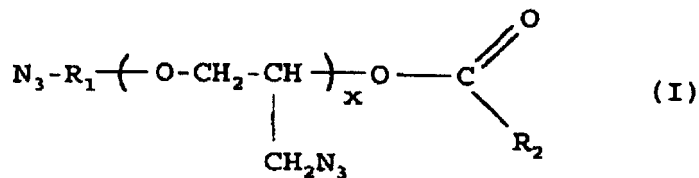
- Contenido de nitrógeno: 41,4%
- Masa volúmica a 20°C: 1,269 g/cm<sup>3</sup>
- Índice de cloro residual: < 0,2%
- Índice de agua residual: 0,05%
- Índice de DMSO residual: 0,1%
- Sensibilidad al choque a 20°C y 40°C (aparato Julius Peters): ausencia de detonación a 50 J (30 ensayos a cada temperatura)
- Estabilidad al vacío (100°C, 193 h): 2,8 cm<sup>3</sup>/g
- Ensayos de clasificación de acuerdo con el decreto interministerial y la circular de aplicación mencionados anteriormente: clasificación en la clase 1-3.

A título comparativo, se han realizado estos mismos ensayos en una muestra de PAG tal como el descrito en el documento FR 2 707 979. Los resultados muestran que dicho PAG debe clasificarse en la clase 1-1.

REIVINDICACIONES

1. Polinitruros de glicidilo de fórmula general (I)

5



10

en la que:

15

- R<sub>1</sub> representa una cadena alqueno que comprende de 2 a 4 átomos de carbono,
- R<sub>2</sub> representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
- x representa un número entero tal que 4 ≤ x ≤ 10.

20

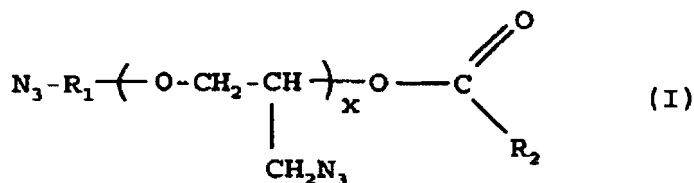
2. Polinitruros de glicidilo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados** porque R<sub>1</sub> representa -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- y porque R<sub>2</sub> representa -CH<sub>3</sub>.

25

3. Polinitruros de glicidilo de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizados** porque x es tal que 6 ≤ x ≤ 8.

4. Procedimiento de síntesis de polinitruros de glicidilo de fórmula (I)

30



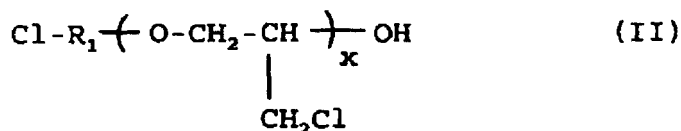
35

en la que:

40

- R<sub>1</sub> representa una cadena alqueno que comprende de 2 a 4 átomos de carbono,
- R<sub>2</sub> representa una cadena alquilo que comprende de 1 a 4 átomos de carbono,
- x representa un número entero tal que 4 ≤ x ≤ 10, **caracterizado** porque:
- en una primera etapa, se sintetiza una poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo de fórmula general (II)

45



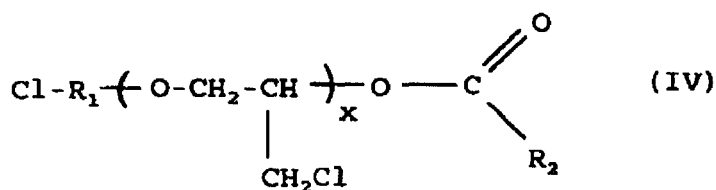
50

55 en la que x y R<sub>1</sub> tienen el significado mencionado anteriormente, por polimerización de epíclorhidrina en presencia de un alcohol cebador de fórmula general (III) Cl-R<sub>1</sub>-OH en la que R<sub>1</sub> tiene el significado mencionado anteriormente; y después porque,

60

- en una segunda etapa, se sintetiza una poliepiclorhidrina con terminación aciloxi de fórmula general (IV)

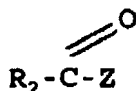
65



## ES 2 307 490 T3

en la que  $R_1$ ,  $R_2$  y  $x$  tienen el significado mencionado anteriormente, por reacción, en presencia de un catalizador orgánico básico, de la poliepiclorhidrina con terminación hidroxilo mencionada anteriormente de fórmula (II) con un agente acilante de fórmula general (V)

5



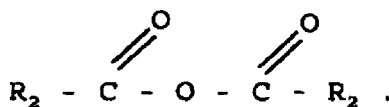
10 en la que  $R_2$  tiene el significado mencionado anteriormente y Z representa un grupo hidroxilo, halogenuro o aciloxi y después porque,

- en una tercera etapa, se realiza una azidación de las funciones cloruro de la poliepiclorhidrina con terminación aciloxi mencionada anteriormente de fórmula general (IV) obtenida en la segunda etapa.

15

5. Procedimiento de síntesis de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado** porque el agente acilante de fórmula general (V) es un anhídrido de fórmula

20



25

6. Procedimiento de síntesis de acuerdo con la reivindicación 4 ó 5, **caracterizado** porque las 3 etapas de la reacción se realizan en medio disolvente orgánico.

7. Procedimiento de síntesis de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, **caracterizado** porque dicho catalizador orgánico básico se selecciona entre el grupo constituido por piridinas e imidazoles.

30

8. Procedimiento de síntesis de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 7, **caracterizado** porque la azidación se realiza por medio de un nitruro alcalino.

35

9. Composición pirotécnica sólida, **caracterizada** porque comprende un polinitruro de glicidilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o preparado de acuerdo con el procedimiento de síntesis de una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8.

40

10. Utilización de un polinitruro de glicidilo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 o preparado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 4 a 8, como plastificante energético en composiciones pirotécnicas sólidas.

45

50

55

60

65